

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>7</sup> :</b> <b>C04B 38/00</b>		<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/02830</b>
			<b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 20. Januar 2000 (20.01.00)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP99/04841		<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).	
<b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 9. Juli 1999 (09.07.99)		<b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
<b>(30) Prioritätsdaten:</b> 198 30 795.0      9. Juli 1998 (09.07.98)      DE			
<b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> NERLICH, Michael [DE/DE]; Klinikum der Universität Regensburg, Abteilung Unfallchirurgie, Franz-Josef-Strauss-Allee 11, D-93042 Regensburg (DE).			
<b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> HECKMANN, Klaus [DE/DE]; Zum Aichahof 20, D-93186 Pettendorf (DE). WENGER, Thomas [DE/DE]; Alfons-Bayerer-Strasse 12, D-93049 Regensburg (DE).			
<b>(74) Anwalt:</b> ALBRECHT, Thomas; Kraus & Weisert, Thomas-Wimmer-Ring 15, D-80539 Munich (DE).			
<b>(54) Title:</b> POROUS CERAMIC			
<b>(54) Bezeichnung:</b> PORÖSE KERAMIKEN			
<b>(57) Abstract</b> <p>The invention relates to porous ceramics which are produced by: a) mixing an aqueous solution of a suited ionotropic orientationable polyanion with either oxides or hydroxides or oxide hydrates, in the form of sol, of metals Al, Zr, Ti, and Nb; or with the finely crystalline oxides or hydroxides or oxide hydrates of these metals which are contained in a suspension; or with finely crystalline tricalcium phosphate or apatite contained in a suspension; b) bringing the mixed sol/suspension obtained according to a) into contact with the solution of a salt of a bivalent or trivalent metal cation for producing an ionotropic gel body; c) compacting the gel body by introducing electrolyte solutions; d) rinsing with water and impregnating with a readily volatile solvent which can be mixed with water; e) liberating the moisture-free gel body from the solvent; f) burning off the organic constituents and g) sintering. The invention also relates to a capillary frit, to the use of these materials as a catalyst or as a catalyst support, as a ceramic constituent for composite materials, as a filter which can be backwashed, as a plate-shaped sorbent for chromatographic columns, and as a dental material, especially as a dental cement.</p>			
<b>(57) Zusammenfassung</b> <p>Poröse Keramiken werden hergestellt durch: a) Vermischen einer wässrigen Lösung eines geeigneten ionotrop-orientierbaren Polyanions mit entweder den solförmig vorliegenden Oxiden oder Hydroxiden oder Oxidhydraten der Metalle Al, Zr, Ti, und Nb, oder mit den in Suspension vorliegenden feinkristallinen Oxiden oder Hydroxiden oder Oxidhydraten dieser Metalle, oder mit in Suspension vorliegendem feinkristallinem Tricalciumphosphat oder Apatit; b) Kontaktieren des gemäß a) erhaltenen Mischsols/Suspension mit der Lösung eines Salzes eines zwei- oder dreiwertigen Metallkations zur Herstellung eines ionotropen Gelkörpers; c) Kompaktieren des Gelkörpers durch Einbringen in Elektrolytlösungen; d) Spülen mit Wasser und Tränken mit einem leicht flüchtigen und wassermischbaren Lösemittel; e) Befreien des wasserfreien Gelkörpers von dem Lösemittel; f) Herausbrennen der organischen Bestandteile und g) Sintern, sowie eine Kapillaren-Fritte. Verwendung dieser Materialien als Katalysator oder als Katalysatorträger, als keramische Komponente für Verbundwerkstoffe, als rückspülbares Filter und als plattenförmiges Sorbens für chromatographische Säulen, als Dentalmaterial, insbesondere als Zahnzement.</p>			

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidsschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

BESCHREIBUNG

---

Poröse Keramiken

---

Die Erfindung betrifft eine poröse Keramik sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung.

Hochporöse Keramiken finden zunehmend Anwendung als Filtersysteme, als Implantate in der Medizintechnik und als Träger für Katalysatoren. Zu ihrer Herstellung gibt es mehrere Verfahren, von denen hier nur zwei genannt seien:

Die Herstellung aus Aerogelen und das Ausbrennen zuvor beigemengter organischer Additive.

Die Einsatzbereiche solcher Keramiken richten sich nach ihrer chemischen und thermischen Beständigkeit, der Durchströmbarkeit, nach der spezifischen Oberfläche und nach der Länge der Diffusionswege bis zur aktiven Oberfläche.

Aus Forderungen an das Einsatzgebiet und an die Beständigkeit ergibt sich die Auswahl der Materialien, aus Forderungen an Durchströmbarkeit, an Diffusionswege und Oberflächen folgen die Wahl von Porengrößen, Porengrößenverteilungen und Porenformen. Die Bedeutung dieser Eigenschaften für den Einsatz der Keramik-Körper ist klar: gute Beständigkeit gestattet den Einsatz auch aggressiver Medien und hoher Temperaturen, gute Durchströmbarkeit hat kleine Druckverluste im Betrieb zur Folge und ermög-

licht somit einen geringen Energieverbrauch, hohe spezifische Oberflächen bieten eine hohe Dichte von Adsorptions- und/oder Reaktionszentren, kurze Diffusionswege ermöglichen deren Erreichbarkeit durch die Stoffströme in passablen Zeiten.

Leider ist es bisher nur unvollständig gelungen, diese vier wesentlichen Eigenschaften simultan zu optimieren, um hohe Beständigkeiten, niedrige Strömungswiderstände, hohe spezifische Oberflächen und kurze Diffusionswege zu erzielen. Gute Durchströmbarkeit läßt sich nicht mit nachträglich gesinterten, ungeordneten Haufwerken oder Schüttungen von Partikeln erzielen, denn diese sind makroskopisch isotrop und besitzen darum hohe Strömungswiderstände. (Ein bekanntes Beispiel für ein gesinteres Haufwerk ist eine Glasfritte, wie man sie in chemische Geräte einschmilzt.) Man benötigt vielmehr makroskopisch anisotrope Partikelanordnungen, in der Praxis also beidseitig offene Röhren- oder Kapillarsysteme mit gleich großen Öffnungsdurchmessern. Solche Systeme kann man aber bisher nur mit - absolut gesehen - großen Röhren-/Kapillarenabständen herstellen. Die Regionen zwischen den Kapillaren/Röhren sind nur über lange Diffusionswege zu erreichen. Hierbei können sich hohe spezifische innere Oberflächen des Wandmaterials nicht auswirken, da nur dessen Randbereiche um die Röhren/Kapillaren herum in tragbar kurzer Zeit von den Stoffströmen erreicht werden.

Von Kapillaren bzw. Röhren durchzogene Keramiken werden derzeit nur nach Strangguß-Verfahren hergestellt. Die kleinsten hierbei erreichbaren Durchmesser liegen bei 200  $\mu\text{m}$ . Die Abstände zwischen den Kapillaren/Röhren betragen ca. 600  $\mu\text{m}$ .

Chemisch und thermisch beständige Keramik-Körper mit - absolut gesehen - so kleinen Röhren-/Kapillarenabständen, daß das gesamte Wandmaterial per Diffusion für die Stoffströme praktisch

gleichzeitig zugänglich wäre, werden unseres Wissens derzeit nicht auf dem Markt angeboten. Auch in der Patent- und in der wissenschaftlichen Literatur finden sich keine Hinweise auf solche Strukturen.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, einen keramischen Körper mit hoher Beständigkeit, niedrigem Strömungswiderstand, hoher spezifischer Oberfläche und kurzen Diffusionswegen bereitzustellen - sowie ein Verfahren zu seiner Herstellung.

Gegenstand der Erfindung ist eine poröse Keramik, hergestellt durch:

- a) Vermischen einer wässrigen Lösung eines geeigneten ionotrop-orientierbaren Polyanions mit entweder
  - den solförmig vorliegenden Oxiden oder Hydroxiden oder Oxidhydraten der Metalle Al, Zr, Ti und Nb,
  - oder mit den in Suspension vorliegenden feinkristallinen Oxiden oder Hydroxiden oder Oxidhydraten dieser Metalle,
  - oder mit in Suspension vorliegendem feinkristallinem Tricalciumphosphat oder Apatit,
- b) Kontaktieren des gemäß a) erhaltenen Mischsoles bzw. der gemäß a) erhaltenen Suspension mit der Lösung eines Salzes eines zwei- oder dreiwertigen Metallkations zur Herstellung eines ionotropen Gelkörpers,

- c) Kompaktieren des Gelkörpers durch Einbringen in Elektrolytlösungen, welche die Synärese des ursprünglichen gelbildenden Polyelektrolyten weiter verstärken,
- d) Spülen des Gelkörpers mit Wasser und anschließendes Tränken mit einem leicht flüchtigen und wassermischbaren Lösemittel,
- e) Befreien des gemäß d) erhaltenen wasserfreien Gelkörpers von dem leicht flüchtigen wassermischbaren Lösemittel,
- f) Herausbrennen der organischen Bestandteile aus dem gemäß e) erhaltenen trockenen Gelkörper,
- g) Sintern des gemäß f) erhaltenen Produktes.

Ionotrope Gele entstehen, wenn man die verdünnte wäßrige Lösung eines geeigneten anionischen Polymers, beispielsweise eines Natrium-Alginates oder eines Natrium-Pektinates, -Cellulosexanthogenates, -Xanthates, -Hyaluronates mit der Lösung eines zweiwertigen Kations wie  $\text{Cu}^{2+}$  oder  $\text{Ca}^{2+}$  oder eines dreiwertigen Kations wie  $\text{Al}^{3+}$  oder  $\text{La}^{3+}$  kontaktiert. Dies geschieht z.B. durch Eintropfen der Lösung des Polyanions in die Lösung des Metallkations oder durch Eintropfen der Lösung des Metallkations in die Lösung des Polyanions oder durch konvektionsfreies Übersichten der einen Lösung mit der anderen. Die Massenanteile der Polyanionen im Sol können sich zwischen 0,25 und 5,0 Gewichtsprozenten bewegen. Besonders geeignet sind Massenanteile von 0,5 bis 2,0 Gewichtsprozenten. Die Konzentrationen der Metallsalzlösungen liegen oberhalb von  $10^{-3}$  M und unterhalb der jeweiligen Sättigungskonzentration des Salzes in Wasser. Am besten geeignet sind Konzentrationen zwischen  $10^{-1}$  und 2 M. Nach

Ausbildung einer hautförmigen Ausfällung in der Phasengrenze zwischen den beiden Flüssigkeiten, der sogenannten Primärhaut, setzt eine gerichtete Diffusion des niedermolekularen Elektrolyten in die Lösung des Polymers ein. Die dort weiterhin auftretende Fällung führt jedoch nicht zu einem amorphen Niederschlag, sondern zu einem räumlich strukturierten Gel.

Es entstehen regelmäßig angeordnete und praktisch gleich große Kapillaren mit kreisförmigem Querschnitt, deren Wände aus dem Fällungsprodukt bestehen und deren Lumina das bei der Fällung freigesetzte Wasser aufnehmen. Die Stabilität des Gels rührt daher, daß die zwei- oder dreiwertigen Kationen die Moleküle des Polymers miteinander vernetzen und somit die Kapillarenwände eine gewisse mechanische Festigkeit erhalten. Die Kapillaren verlaufen alle parallel zueinander in Diffusionsrichtung des Elektrolyten und können eine Länge von einigen Zentimetern erreichen. Ihre Anordnung ist fast perfekt hexagonal und ihre Radien nehmen in Diffusionsrichtung des Metallkations langsam zu mit einer Neigung von ca. 5%. Die Durchmesser der Kapillaren des Geles lassen sich über die Viskosität des Polyanions und die Art des mehrwertigen Kations in weiten Grenzen einstellen. Die bisher erreichte untere Grenze liegt bei ca. 5  $\mu\text{m}$ , die obere bei ca. 300  $\mu\text{m}$ . Werden die Gele durch Übersichten der beiden Lösungen erzeugt, so reicht ihre Festigkeit in den meisten Fällen aus, sie - von oben beginnend - in Scheiben zu schneiden, deren kleinste Dicke ca. 1/2 mm ist und deren maximale Dicke ca. 2 cm betragen kann. Wegen der Konizität der Kapillaren, die von den Schnitten senkrecht getroffen werden, erhält man je nach Schnitthöhe im Gel Kapillaren mit beliebig vorgebbaren Durchmessern.

Das hier als Beispiel genannte Alginat ist im Hinblick auf eine ionotrope Orientierbarkeit besonders gründlich untersucht wor-

den. Auch sind die Kapillarengele des Alginates besonders regelmäßig. Andere, weniger ausführlich erforschte Substanzen bilden aber unter vergleichbaren Versuchsbedingungen gleichfalls Kapillarenmuster aus, die sich von denen des Alginates nur qualitativ unterscheiden.

Zu diesen Substanzen zählen u.a. organische Polyionen wie Pektinate, Cellulosexanthogenate, Xanthate, Hyaluronate, Chondroitinsulfate, Salze der Carboxymethylcellulose, der Carboxylcellulose und des Chitosans; weiter gehören dazu Symplexe aus Polyanionen und Polykationen, schließlich aber auch anorganische Stoffe wie Vanadinpentoxid und gemischt organisch/anorganische wie Quecksilber-Sulfosalizylsäure. Diese Substanzen sind also allesamt Polyelektrolyte.

Erfindungsgemäß gelingt es, solche ionotropen Kapillaren-Gele als Leitstrukturen für die Herstellung von rißfreien porösen Keramiken zu verwenden, deren geometrische Struktur der entsprechenden Struktur der Gele vollständig gleicht. Nur sind die absoluten Abmessungen der porösen keramischen Strukturen allesamt etwas kleiner als im Gel - als Folge von Trocknen und Sintern. Das äußere Aussehen einer solchen Keramik gleicht auf den ersten Blick dem eines engporigen Sinterkörpers aus Glas. Im Unterschied dazu ist die Keramik aber nicht isotrop, sondern in Folge der Kapillaren hochgradig anisotrop. Man erkennt das auf den zweiten Blick am irisierenden Schimmer der Keramikoberfläche, der an das Aussehen von Facettenaugen erinnert.

Die Durchmesser der Kapillaren der Keramik haben Werte zwischen 1 und 200  $\mu\text{m}$ , die Abstände zwischen den Kapillaren sind etwa so groß wie die Kapillaren-Durchmesser. Die von Kapillaren-Öffnungen gebildete freie Oberfläche der Keramik beträgt ca. 50 % ihrer Gesamtoberfläche, und man findet etwa 50.000 Kapillaren



pro  $\text{cm}^2$  Oberfläche. Die Porosität bzw. der Hohlraumanteil der Keramik liegt zwischen 75% und 85% ihres Gesamtvolumens.

Mit Hilfe der Quecksilberporometrie läßt sich die Porosität der Keramik näher analysieren. Man findet, daß z.B. eine aus Alginat-/Böhmit-Mischsolen hergestellte Keramik eine trimodale Porengrößenverteilung besitzt, eine aus suspendiertem Aluminiumoxid gewonnene Keramik dagegen eine bimodale Verteilung. In beiden Fällen stellen die Kapillaren die Population der größten Poren und die Zwischenräume zwischen den Aluminiumoxid-Partikeln der Porenwände die Population der zweitgrößten Poren. Bei der Verwendung von Böhmit kommen als dritte Population die Räume zwischen den einzelnen Kriställchen des Böhmit noch hinzu, die sich als eine weitere innere Porosität der Aluminiumoxid-Partikel in den Kapillarenwänden äußert. Die erste Population (Kapillaren) hat ihr Porengrößenmaximum bei ca. 10  $\mu\text{m}$ , die zweite bei ca. 130 nm, die dritte bei 58 nm.

Die Herstellung der Keramik erfordert es, daß im Alginatsol entweder ein Sol von Metallhydroxid oder von Metalloxidhydrat erzeugt oder dem Alginatsol eine Aufschwemmung eines feinkristallinen Metalloxids oder Metallhydroxids oder Metalloxidhydrates beigemischt wird.

Der Begriff "feinkristallin" bezeichnet mittlere Partikelgrößen von 10 nm bis 1  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise von 100 nm bis 500 nm.

Die Bildung der ionotropen Kapillaren-Gele aus Mischsolen verläuft genauso wie bei den unmodifizierten Solen mit dem Unterschied, daß die anorganische Komponente sich in den Kapillarenwänden ansammelt. In diesen Gelkörpern ist die Dichte der Feststoff-Partikel in den Kapillarenwänden noch so gering, daß eine daraus hergestellte Keramik nach Durchlaufen aller weiteren

Prozeßschritte noch nicht die gewünschte mechanische Festigkeit besäße. Es ist darum notwendig, die Gelkörper einem Schrumpfungsprozeß zu unterziehen, um die Partikeldichten weiter zu erhöhen. Hierzu muß man die Synärese, die mit der ursprünglichen Gelbildung einhergegangen war, noch verstärken; es müssen weitere Anteile des im Gel gebundenen Wassers in die Kapillarlumina hinein ausgeschieden werden. Um dies zu erreichen, gibt es verschiedene praktische Möglichkeiten, die aber theoretisch alle auf demselben Prinzip beruhen: Der osmotische Druck in den Bereichen der Kapillarenwände muß gesenkt, der osmotische Druck in den Lumina muß erhöht werden. Die Druckerhöhung in den Lumina bedarf keiner weiteren Erörterung, die Druckerniedrigung in den Bereichen der Kapillarenwände erfolgt über einen Ionenaustausch: Die zur Gelbildung ursprünglich benötigten mehrwertigen Metallkationen werden durch stärker gebundene, am besten auch noch schwächer hydratisierte Ionen, ersetzt. Dies können u.a. Protonen sein, wobei man dann den Gelkörper zur weiteren Kompaktierung in beispielsweise salzsauren Bädern aufsteigender Konzentrationen inkubieren muß. Besonders wirksam ist es, zum Austauschen der Metallionen die Lösung eines Poly- oder Oligoelektrolyten in die Kapillarenlumina einzubringen, dessen Festionen entgegengesetzt geladen sind wie die Festionen des ursprünglichen gelbildenden Polyions. Entgegengesetzt geladene hochmolekulare Elektrolyte fällen sich nämlich gegenseitig zu Niederschlägen von hoher Dichte aus, die in den meisten Lösungsmitteln unlöslich sind. Man nennt sie "Symplexe". Ist das ursprüngliche gelbildende Polyion ein Polyanion, z.B. ein Alginat, dann eignen sich zur Symplexbildung alle Polykationen - z.B. Polyvinylamin, Polyallylamin, Polyvinylpyridin, Polyethylenimin oder auch Polykationen biologischer Herkunft wie Chitosan; geeignete Oligokationen wären z.B. das Pentaethylenhexamin oder wiederum biologische Stoffe, wie die Protamine und Histone. Zu den geladenen Oligomeren und Polymeren, die sich zur

Symplexbildung eignen, zählen auch die Mizellen von ionischen Netzmitteln.

Auch bei der Symplexbildung ist es zweckmäßig, die Konzentrationen des fällenden Polyions portionsweise zu steigern.

Während des Ionenaustauschs schrumpfen die Gelkörper in jeder Dimension auf ca. die Hälfte ihrer ursprünglichen linearen Abmessungen, und der Ionenaustausch muß besonders sorgfältig erfolgen, da die Gelkörper während des Schrumpfens eine ausgeprägte Tendenz zur Rißbildung zeigen.

Die Gelkörper durchlaufen nach dem Ionenaustausch eine Reihe von Spül- und Entwässerungsschritten, wobei das Wasser durch ein leicht flüchtiges organisches und wassermischbares Lösemittel, z.B. Aceton, verdrängt wird. Nach dem Entwässern entfernt man auch das Lösemittel. Hierzu eignet sich z.B. überkritisches Trocknen in Kohlendioxid oder das Abpressen der Flüssigkeit mit Hilfe feinporöser Tonplatten oder auch einfaches Stehenlassen an der Luft bei Raumbedingungen. Nach Entfernen des Lösemittels hat man einen typischen "Grünkörper" in Händen. Er wird entsprechend einem geeigneten Temperatur-Zeit-Programm erhitzt, wobei die organische Leitstruktur verkohlt bzw. verbrennt. Die endgültige Keramik entsteht schließlich durch Sintern. Das Ausbrennen der organischen Leitsubstanzen geschieht routinemäßig bei 600°C für zwei Stunden. Das Ende des Ausbrennens wird in jedem Falle dadurch angezeigt, daß die Farbe der Probe sich von Schwarz nach Weiß ändert. Zum Sintern der Proben werden Temperaturen von 800°C und 1400°C benötigt. Die Brenndauern liegen zwischen zehn und zwei Stunden. Temperatur und Dauer des Brennvorgangs entscheiden letztlich über die Größe der spezifischen Oberfläche der Keramik und über ihre mechanische Fertigkeit. Je

nach den Anforderungen an das Endprodukt sind sie von Fall zu Fall neu zu ermitteln.

Die erfindungsgemäße Keramik kann in verschiedenen geometrischen Formen hergestellt werden, die sich nach dem Einsatzbereich richten. Die Keramiken sind besonders vielfältig zu verwenden, wenn sie die Gestalt von Fritten mit definierter Geometrie haben, die man leicht in vorgegebene Apparaturen oder Apparateteile einbauen kann. Solche Fritten sind scheibenförmig und lassen sich sowohl rund als auch eckig herstellen. Ihre Dicken betragen 2 bis 4 mm. Die Kantenlängen eckiger Scheiben sind - ebenso wie die Durchmesser runder Scheiben - ca. 100 mm.

Eine andere Form der Keramik besteht aus einem Granulat von vorwiegend kugelig geformten Körnern mit wenigen Millimetern Durchmesser. Man erhält es, wenn man eine der beiden beteiligten Lösungen in die andere eintropft und mit den dabei entstehenden Gelkugeln entsprechend weiter verfährt.

Manchmal genügt es auch, die Keramik nur mechanisch zu zerkleinern und dann verschiedene Siebfraktionen daraus zu gewinnen. Hierbei ist es wichtig, daß die Partikelabmessungen deutlich größer bleiben als die Porendurchmesser, denn jedes Partikel sollte mehrere Kapillaren enthalten.

Die Einsatzbereiche der Kapillaren-Keramik sind vielfältig. In erster Linie ist an die Verwendung von Fritten oder von Granulat als Katalysator bzw. Katalysatorträger zu denken. Dies gilt besonders für die Keramiken aus den Oxiden von Zr, Ti, Nb bzw. von Al.

Sodann kann die Keramik in Frittenform als durchströmbares Sorbens für chromatografische Zwecke dienen. Hier bietet sich eine Keramik aus Aluminiumoxid an.

Besteht die Keramik aus Apatit oder Tricalciumphosphat, so kann man sie im chirurgischen Bereich als poröse Leitstruktur für die Neubildung von Knochen einsetzen.

Zerkleinert man die Keramik mit einer geeigneten Mühle so, daß die resultierenden Partikel nicht kleiner werden als ca. 100  $\mu\text{m}$  und somit noch eine Anzahl von intakten Kapillaren enthalten, so hat man ein anorganisches Material in Händen, das sich zusammen mit organischen Polymeren, beispielsweise Acrylharzen, zu Verbundwerkstoffen mit interessanten neuen Eigenschaften wie z.B. Zahnfüllungen verarbeiten läßt. Wird die poröse Kapillaren-Keramik (evtl. nach Belegen ihrer Oberflächen mit einem Haftvermittler) mit den Monomeren oder den Oligomeren einer polymerisationsfähigen Substanz getränkt, so ist der bei der Polymerisation unvermeidbare Schrumpf im Inneren der Kapillaren besonders gering. Zahnfüllungen aus einem Verbundwerkstoff, der hohe Anteile an Kapillaren-Keramik enthält, neigen folglich beim Aushärten nur wenig zu schrumpfbedingter Reißbildung zwischen Zahnbein und Füllung.

Die Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele näher erläutert.

## B e i s p i e l 1

Keramische Kapillaren-Fritte, hergestellt aus einem Mischsol, bestehend aus Böhmit und Natriumalginat.

In einem ersten Schritt wird ein Böhmit-Sol hergestellt. Der Gewichtsanteil dieses Soles an Böhmit beträgt anfänglich ca. 3 %. In einem zweiten Schritt wird das Böhmitsol aufkonzentriert bis zu einem Böhmit-Anteil von 16,5%. In einem dritten Schritt wird ein Gewichtsanteil des aufkonzentrierten Böhmit-Soles mit vier Gewichtsanteilen einer  $6 \times 10^{-2}$  M Natriumsulfat-Lösung vermischt. Nach dem Homogenisieren wird ein Gewichtsanteil dieser sulfathaltigen Suspension in einen Gewichtsanteil eines Natriumalginat-Soles eingebracht und darin wiederum homogenisiert, wobei das Natriumalginat-Sol 2 Gew.-% an Natriumalginat enthält. Man hat an dieser Stelle ein ziemlich stabiles Böhmit-/Alginat-Mischsol in Händen.

Die folgenden Schritte umfassen: Konvektionsfreies Überschichten des Mischsoles mit 1 M  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , Reifenlassen des Gels für 10 Stunden (d.h. Ausbildung der Kapillaren-Struktur), Schneiden der Gelscheiben, Durchführung des Ionenaustausches ( $\text{Cu}^{2+}$  gegen  $2\text{H}^+$ ) durch sukzessives Einbringen des Gelkörpers in Bäder von aufsteigender Salzsäurekonzentration, Auswaschen restlicher Säure mit Wasser und Ersatz des Wassers durch Aceton, Absaugen des Acetons mit porösen Tonplatten, Ausbrennen der organischen Bestandteile des Grünkörpers bei 600°C für 2 Stunden, Sintern zur Kapillaren-Fritte bei 1400°C für 2 Stunden. Der keramische Körper wird auf Endmaß geschliffen und ggf. geläppt.

## B e i s p i e l 2

Keramische Kapillaren-Fritte, hergestellt aus einer Aluminiumoxid-Suspension in einem Natriumalginat-Sol.

Ein feinkristallines Aluminiumoxid-Pulver einer mittleren Partikelgröße von 350 nm wird in Wasser suspendiert. Der Gewichtsanteil an Aluminiumoxid in dieser Suspension beträgt 8%.

Sodann wird ein Gewichtsanteil dieser Suspension mit einem Gewichtsanteil eines Natriumalginat-Soles (2-gewichtsprozentig) vermischt. Nach dem Homogenisieren erfolgt die weitere Verarbeitung entsprechend Beispiel 1, beginnend mit der Überschichtung durch eine Kupfernitratlösung.

PATENTANSPRÜCHE

## 1. Poröse Keramik, erhältlich durch:

- a) Vermischen einer wässrigen Lösung eines geeigneten ionotrop-orientierbaren Polyanions mit entweder
  - den solförmig vorliegenden Oxiden oder Hydroxiden oder Oxidhydraten der Metalle Al, Zr, Ti und Nb,
  - oder mit den in Suspension vorliegenden feinkristallinen Oxiden oder Hydroxiden oder Oxidhydraten dieser Metalle,
  - oder mit in Suspension vorliegendem feinkristallinem Tricalciumphosphat oder Apatit,
- b) Kontaktieren des gemäß a) erhaltenen Mischsoles bzw. der gemäß a) erhaltenen Suspension mit der Lösung eines Salzes eines zwei- oder dreiwertigen Metallkations zur Herstellung eines ionotropen Gelkörpers,
- c) Kompaktieren des Gelkörpers durch Einbringen in Elektrolytlösungen, welche die Synärese des ursprünglichen gelbildenden Polyelektrolyten weiter verstärken,
- d) Spülen des Gelkörpers mit Wasser und anschließendes Tränken mit einem leicht flüchtigen und wassermischbaren Lösemittel,



- e) Befreien des gemäß d) erhaltenen wasserfreien Gelkörpers oder der Gelkörper von dem leicht flüchtigen wassermischbaren Lösemittel,
  - f) Herausbrennen der organischen Bestandteile aus dem gemäß e) erhaltenen trockenen Gelkörper oder den trockenen Gelkörpern,
  - g) Sintern des gemäß f) erhaltenen Produktes.
2. Poröse Keramik nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Kapillaren-Fritte ausgestaltet und erhältlich ist durch:
- a) Vermischen der wässrigen Lösung eines geeigneten ionotrop-orientierbaren Polyanions mit entweder
    - den solförmig vorliegenden Oxiden oder Hydroxiden oder Oxidhydraten der Metalle Al, Zr, Ti und Nb,
    - oder mit den in Suspension vorliegenden feinkristallinen Oxiden oder Hydroxiden oder Oxidhydraten dieser Metalle,
    - oder mit in Suspension vorliegendem feinkristallinem Tricalciumphosphat oder Apatit,
  - b) Überschichten des gemäß a) erhaltenen Mischsoles bzw. der gemäß a) erhaltenen Suspension mit der Lösung eines Salzes eines zwei- oder dreiwertigen Metallkations zur Herstellung eines ionotropen Gelkörpers und Schneiden dieses Gelkörpers in Scheiben,

- c) Kompaktieren des Gelkörpers durch Einbringen in Elektrolytlösungen, welche die Synärese des ursprünglichen gelbildenden Polyelektrolyten weiter verstärken,
  - d) Spülen des Gelkörpers mit Wasser und anschließendes Tränken mit einem leicht flüchtigen und wassermischbaren Lösemittel,
  - e) Befreien der gemäß d) erhaltenen wasserfreien Gelscheiben von dem leicht flüchtigen wassermischbaren Lösemittel,
  - f) Herausbrennen der organischen Bestandteile aus den gemäß e) erhaltenen trockenen Gelscheiben,
  - g) Sintern des gemäß f) erhaltenen Produktes.
3. Verfahren zur Herstellung einer porösen Keramik, gekennzeichnet durch die folgenden Stufen:
- a) Vermischen einer wässrigen Lösung eines geeigneten ionotrop-orientierbaren Polyanions mit entweder
    - den solförmig vorliegenden Oxiden oder Hydroxiden oder Oxidhydraten der Metalle Al, Zr, Ti und Nb,
    - oder mit den in Suspension vorliegenden feinkristallinen Oxiden oder Hydroxiden oder Oxidhydraten dieser Metalle,
    - oder mit in Suspension vorliegendem feinkristallinem Tricalciumphosphat oder Apatit,

- b) Kontaktieren des gemäß a) erhaltenen Mischsoles bzw. der gemäß a) erhaltenen Suspension mit der Lösung eines Salzes eines zwei- oder dreiwertigen Metallkations zur Herstellung eines ionotropen Gelkörpers,
  - c) Kompaktieren des Gelkörpers durch Einbringen in Elektrolytlösungen, welche die Synärese des ursprünglichen gelbildenden Polyelektrolyten weiter verstärken,
  - d) Spülen des Gelkörpers mit Wasser und anschließendes Tränken mit einem leicht flüchtigen und wassermischbaren Lösemittel,
  - e) Befreien des gemäß d) erhaltenen wasserfreien Gelkörpers oder der Gelkörper von dem leicht flüchtigen wassermischbaren Lösemittel,
  - f) Herausbrennen der organischen Bestandteile aus dem gemäß e) erhaltenen trockenen Gelkörper oder den trockenen Gelkörpern,
  - g) Sintern des gemäß f) erhaltenen Produktes.
4. Verfahren zur Herstellung einer keramischen Kapillaren-Fritte, g e k e n n z e i c h n e t durch die folgenden Stufen:
- a) Vermischen der wässrigen Lösung eines geeigneten ionotrop-orientierbaren Polyanions mit entweder
    - den solförmig vorliegenden Oxiden oder Hydroxiden oder Oxidhydraten der Metalle Al, Zr, Ti und Nb,

- oder mit den in Suspension vorliegenden feinkristallinen Oxiden oder Hydroxiden oder Oxidhydraten dieser Metalle,
  - oder mit in Suspension vorliegendem feinkristallinem Tricalciumphosphat oder Apatit,
- b) Überschichten des gemäß a) erhaltenen Mischsoles bzw. der gemäß a) erhaltenen Suspension mit der Lösung eines Salzes eines zwei- oder dreiwertigen Metallkations zur Herstellung eines ionotropen Gelkörpers und Schneiden dieses Gelkörpers in Scheiben,
- c) Kompaktieren des Gelkörpers durch Einbringen in Elektrolytlösungen, welche die Synärese des ursprünglichen gelbildenden Polyelektrolyten weiter verstärken,
- d) Spülen des Gelkörpers mit Wasser und anschließendes Tränken mit einem leicht flüchtigen und wassermischbaren Lösemittel,
- e) Befreien der gemäß d) erhaltenen wasserfreien Gelscheiben von dem leicht flüchtigen wassermischbaren Lösemittel,
- f) Herausbrennen der organischen Bestandteile aus den gemäß e) erhaltenen trockenen Gelscheiben,
- g) Sintern des gemäß f) erhaltenen Produktes.
5. Verwendung der Keramik nach Anspruch 1 als Katalysator oder als Katalysatorträger.

6. Verwendung eines aus der Keramik nach Anspruch 1 hergestellten Keramik-Granulates als keramische Komponente für Verbundwerkstoffe.
7. Verwendung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Verbundwerkstoff neben der Keramik ein Kunstharz und ggf. einen Haftvermittler umfaßt.
8. Verwendung des in Anspruch 7 definierten Verbundwerkstoffes als Dentalmaterial, insbesondere als Zahnzement.
9. Verwendung der keramischen Kapillaren-Fritte nach Anspruch 2 als Katalysator, Katalysatorträger, rückspülbares Filter und als plattenförmiges Sorbens für chromatografische Säulen.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/04841

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C04B38/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 479 553 A (SAGA PREFECTURE) 8 April 1992 (1992-04-08) page 2, line 47 -page 3, line 38 ----	1-5,9
Y	GB 1 037 502 A (PRODUITS CHIMIQUES PECHINEY-SAINT-GOBAIN) 27 July 1966 (1966-07-27) page 2, line 121 - line 127; example 1 ----	1-5,9
Y	PURZ H J: "MORPHOLOGICAL INVESTIGATIONS OF ORDERED GEL FORMATION IN POLYELECTROLYTES" J POLYM SCI, PART C, POLYM SYMP 1972, no. 38, 1972, pages 405-417, XP002122083 - page 407 -page 409 ----	1-5,9
A	US 3 565 259 A (MEYER-BERGE OTTO ET AL) 23 February 1971 (1971-02-23) ----- -/-	1



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 November 1999

Date of mailing of the international search report

25/11/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Theodoridou, E

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 99/04841

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>LAYROLLE P ET AL: "SOL-GEL SYNTHESIS OF AMORPHOUS CALCIUM PHOSPHATE AND SINTERING INTO MICROPOROUS HYDROXYAPATITE BIO CERAMICS"</p> <p>JOURNAL OF THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY, US, AMERICAN CERAMIC SOCIETY. COLUMBUS, vol. 81, no. 6, page 1421-1428</p> <p>XP000765588</p> <p>ISSN: 0002-7820</p> <p>-----</p>	1



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/04841

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0479553 A	08-04-1992	JP 4139079 A DE 69108831 D DE 69108831 T	13-05-1992 18-05-1995 24-08-1995
GB 1037502 A		NONE	
US 3565259 A	23-02-1971	FR 2000803 A GB 1222053 A	12-09-1969 10-02-1971

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
 IPK 7 C04B38/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

 Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
 IPK 7 C04B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 479 553 A (SAGA PREFECTURE) 8. April 1992 (1992-04-08) Seite 2, Zeile 47 - Seite 3, Zeile 38 ---	1-5,9
Y	GB 1 037 502 A (PRODUITS CHIMIQUES PECHINEY-SAINT-GOBAIN) 27. Juli 1966 (1966-07-27) Seite 2, Zeile 121 - Zeile 127; Beispiel 1 ---	1-5,9
Y	PURZ H J: "MORPHOLOGICAL INVESTIGATIONS OF ORDERED GEL FORMATION IN POLYELECTROLYTES" J POLYM SCI, PART C, POLYM SYMP 1972, Nr. 38, 1972, Seiten 405-417, XP002122083 Seite 407 -Seite 409 ---	1-5,9
A	US 3 565 259 A (MEYER-BERGE OTTO ET AL) 23. Februar 1971 (1971-02-23) ---	1
	--- -/-	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

9. November 1999

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

25/11/1999

 Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Theodoridou, E

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	LAYROLLE P ET AL: "SOL-GEL SYNTHESIS OF AMORPHOUS CALCIUM PHOSPHATE AND SINTERING INTO MICROPOROUS HYDROXYAPATITE BIO CERAMICS" JOURNAL OF THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY, US, AMERICAN CERAMIC SOCIETY. COLUMBUS, Bd. 81, Nr. 6, Seite 1421-1428 XP000765588 ISSN: 0002-7820 ----- -----	1

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/04841

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der - Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0479553     A	08-04-1992	JP     4139079 A	13-05-1992
		DE     69108831 D	18-05-1995
		DE     69108831 T	24-08-1995
-----			
GB 1037502     A		KEINE	
-----			
US 3565259     A	23-02-1971	FR     2000803 A	12-09-1969
		GB     1222053 A	10-02-1971
-----			

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**